

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006869

International filing date: 07 April 2005 (07.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-350914  
Filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 2 月 3 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 3 5 0 9 1 4

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 3 5 0 9 1 4  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 5 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	2220060023
【提出日】	平成16年12月 3日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 4/38 H01M 2/16
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	堀江 章二
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	杉江 一宏
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	室地 省三
【特許出願人】	
【識別番号】	0000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100097445
【弁理士】	
【氏名又は名称】	岩橋 文雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100103355
【弁理士】	
【氏名又は名称】	坂口 智康
【選任した代理人】	
【識別番号】	100109667
【弁理士】	
【氏名又は名称】	内藤 浩樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	011305
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9809938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

負極格子耳と負極格子骨とからなる負極格子と負極格子骨に充填された負極活物質を備えた負極板と、正極格子耳と正極格子骨とからなる正極格子と正極格子骨に充填された正極活物質を備えた正極板を有し、正極格子耳を集合溶接する正極棚とこの正極棚より導出された正極柱もしくは正極接続体とからなる正極接続部材と、負極格子耳を集合溶接する負極棚とこの負極棚より導出された負極柱もしくは負極接続体とからなる負極接続部材を備えた鉛蓄電池において、前記正極格子および前記正極接続部材はS bを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、前記負極格子耳および前記負極接続部材はS bを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極格子骨にP bよりも水素過電圧が低い物質を含み、かつ、微孔を有した合成樹脂シートの袋状セパレータで前記負極板を収納したことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

前記水素過電圧が低い物質はS bであり、前記負極格子骨はS bを含まないP bもしくはP b合金からなる母材表面上にS bを含む層を形成してなることを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

負極格子骨中のS b含有質量（WS b）を負極活物質の質量（WN）の0．0004％～0．006％としたことを特徴とする請求項 1 もしくは 2 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】

前記正極格子骨はP b－C a合金であり、前記正極格子骨の前記正極活物質と接する表面の少なくとも一部に前記正極格子骨に含まれるS nよりも高濃度のS nを含むことを特徴とする請求項 1、2 もしくは 3 に記載の鉛蓄電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

鉛蓄電池は、車両のエンジン始動用やバックアップ電源用などに用いられている。その中でも始動用の鉛蓄電池は、エンジン始動用セルモータへの電力供給とともに、車両に搭載された各種電気・電子機器へ電力を供給している。エンジン始動後、鉛蓄電池はオルタネータによって充電される。ここで、鉛蓄電池の充電と放電とがバランスし、鉛蓄電池のSOC（充電状態）が90～100％に維持されるよう、オルタネータの出力電圧および出力電流が設定されている。

【0003】

近年、環境保全の観点から車両の燃費向上が検討されている。例えば、車両の一時的な停車中にエンジンを停止するアイドルストップ車や、車両の減速時に車両の運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、この電気エネルギーを蓄電することによって行う回生ブレーキシステムが実用化されている。

【0004】

例えば、アイドルストップシステムを搭載した車両では、アイドルストップ時に鉛蓄電池は充電されない。一方で、搭載機器へ電力供給するため、従来の車両の始動用鉛蓄電池に比較して、必然的にSOCが低い状態となる。また、回生ブレーキシステムを搭載した車両では、回生時の電気エネルギーを蓄電するために、鉛蓄電池のSOCをより低く、50～90％程度に制御する必要がある。

【0005】

また、いずれのシステムにおいても、従来よりも頻繁に充電放電が繰り返されることになる。また、低SOCで充放電が行われるだけでなく、車両部品の電動化に伴う暗電流の増加により、長期間停車中に鉛蓄電池の放電が進行し、過放電をしてしまうケースが多くなってきている。

【0006】

従って、これらのシステムを搭載した車両に適応するため、これに用いる鉛蓄電池はSOCがより低い領域で頻繁に充放電が繰り返された時の寿命特性が要求される。このような使用モードでの鉛蓄電池の劣化要因は、鉛蓄電池の充電受入性の低下による充電不足が主要因であった。

【0007】

車両の充電システムは、定電圧制御を基本としているため、負極の充電受入性低下により、充電早期に、負極電位が卑に移行し充電制御定電圧値まで電圧が上昇することで、電流が垂下する。そのため、鉛蓄電池は、充電電気量を十分確保することが出来なくなり、充電不足となり短寿命となる。

【0008】

そこで、この劣化を抑制するため、例えば特許文献1には鉛－カルシウムスズ合金の正極格子表面にスズおよびアンチモンを含有する鉛合金層を形成することが示されている。正極格子表面に存在するスズおよびアンチモンは活物質の劣化および活物質－格子界面での高抵抗層の形成を抑制する効果がある。

【0009】

また、特に正極格子表面に配置したアンチモンは、その一部が正極活物質に捕捉されるものの、他の一部はその微量が電解液に溶出し、負極板上に析出する。負極活物質上に析出したアンチモンは負極の充電電位を貴に移行させることによって、充電電圧を低下させ、鉛蓄電池の充電受入性を向上させる作用を有している。その結果として、充放電サイクル中における充電不足と、これによる鉛蓄電池の短寿命が抑制されていた。

#### 【0010】

このような特許文献1のような構成は、SOCが90%を超えるような充電状態で用いられる始動用鉛蓄電池において非常に有効であり、寿命特性を飛躍的に改善するものであった。

#### 【0011】

しかしながら、前記したようなアイドルストップ車や、回生ブレーキシステムを搭載したような車両に搭載される場合、すなわちSOCが低い領域で充放電頻度がより多い使用環境下で使用される場合に、特許文献1のような構成のみの鉛蓄電池では、充電受入性は確保できるものの、負極格子耳で腐食が進行するという問題が発生してきた。その結果、負極格子耳厚みが減少し負極における集電効率を低下させ、寿命低下するものであった。

#### 【0012】

また、負極格子耳厚みの減少は、集電効率の低下のみならず負極格子耳の強度低下を引き起こす。特に車両に搭載される電池は、車両の走行中、絶えず振動・衝撃が加わるため、負極格子耳が変形することによって負極板の位置ずれが生じて、正極板と内部短絡を引き起こす場合がある。

#### 【0013】

従来、負極格子耳の腐食に関しては、負極棚と負極格子耳が電解液から露出し、大気中の酸素に曝露されることによって、負極棚と負極格子耳との溶接部が腐食し、断線することが知られていた。しかしながら、負極棚および負極格子耳が電解液に浸漬した状態であっても、正極格子上に配置したSbや正極棚、正極柱および正極接続体といった鉛合金の接続部材中に含まれるSbが電解液に溶出し、負極格子耳表面に微量析出することにより、負極格子耳を腐食することがわかってきた。

#### 【0014】

特許文献2には、正極格子、正極接続部材や負極格子耳や負極接続部材をSbを含まないPbもしくはPb合金で構成し、負極格子骨もしくは負極活物質のいずれか一方に減量に影響しない程度の微量のSbを含んだ鉛蓄電池が提案されている。このような構成により、正極からのSbの溶出と負極格子耳へのSbの析出を抑制し、負極活物質中にSbを含むことによって、電池の充電受入性と深放電寿命をある程度まで改善することが示されている。

【特許文献1】特開平3-37962号公報

【特許文献2】特開2003-346888号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0015】

上記のような特許文献2の構成を有した鉛蓄電池は、負極格子耳でのSb析出と、これによる負極格子耳腐食を抑制することができる。しかしながら、電池を過放電したり、SOCが低い領域で頻繁に充放電が繰り返されるような使用モードにおいて、負極格子骨に含まれるSbが電解液中に再溶出し、負極格子耳に析出し、負極格子耳を腐食させるということが判ってきた。

#### 【0016】

本発明は、前記したような使用モードにおける鉛蓄電池の充電受入性を改善することによって、寿命特性を飛躍的に改善するとともに、過放電やSOCが低い領域で充放電を繰り返した場合においても負極格子耳部へのアンチモンの移動を防ぐことにより、負極格子耳部における腐食を抑制することによって、高信頼性を有したアイドルストップ車や充電制御システムや、回生ブレーキシステム搭載車等に好適な鉛蓄電池を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0017】

前記した課題を解決するため、本発明の請求項1に係る発明は、負極格子耳と負極格子骨とからなる負極格子と負極格子骨に充填された負極活物質を備えた負極板と、正極格子

耳と正極格子骨とからなる正極格子と正極格子骨に充填された正極活物質を備えた正極板を有し、正極格子耳を集合溶接する正極棚とこの正極棚より導出された正極柱もしくは正極接続体とからなる正極接続部材と、負極格子耳を集合溶接する負極棚とこの負極棚より導出された負極柱もしくは負極接続体とからなる負極接続部材を備えた鉛蓄電池において、前記正極格子および前記正極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、前記負極格子耳および前記負極接続部材はSbを含有しない鉛もしくは鉛合金からなり、負極格子骨にPbよりも水素過電圧が低い物質を含み、かつ、微孔を有した合成樹脂シートの袋状セパレータで前記負極板を収納したことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

#### 【0018】

また、本発明の請求項2に係る発明は、請求項1の鉛蓄電池において、前記水素過電圧が低い物質はSbであり、前記負極格子骨はSbを含まないPbもしくはPb合金からなる母材表面上にSbを含む層を形成してなることを特徴とするものである。

#### 【0019】

また、本発明の請求項3に係る発明は、請求項1もしくは2の鉛蓄電池において、負極格子骨中のSb含有質量(W<sub>Sb</sub>)を負極活物質の質量(W<sub>N</sub>)の0.0004%~0.006%としたことを特徴とするものである。

#### 【0020】

さらに、本発明の請求項4に係る発明は、請求項1、2もしくは3の鉛蓄電池において、正極格子骨はPb-Ca合金であり、前記正極格子骨の前記正極活物質と接する表面の少なくとも一部に前記正極格子骨に含まれるSnよりも高濃度のSnを含むことを特徴とするものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0021】

本発明の鉛蓄電池によれば、過放電したり、SOCが比較的低い領域で、より頻繁に充放電が繰り返される使用環境化において、充電受入性を改善することによって、寿命特性を飛躍的に改善するとともに、負極格子耳における腐食を抑制することによって、高信頼性を有した長寿命の鉛蓄電池を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0022】

以下、本発明を実施するための最良の形態について、図面を参照しながら説明する。

#### 【0023】

正極板2は図2に示したように、正極格子耳22と正極格子骨23とで構成される正極格子21に正極活物質24が充填された構成を有している。一方、負極板3は図3に示したように、負極格子耳32と負極格子骨33とで構成される負極格子31に負極活物質34が充填された構成を有している。

#### 【0024】

本発明の鉛蓄電池1ではセパレータ4と正極板2および負極板3の所定枚数を組合せ、正極格子耳22および負極格子耳32の同極性の耳部同士を集合溶接してそれぞれ正極棚5および負極棚6が形成される。正極棚5には正極柱7もしくは正極接続体(図示せず)が、負極棚6には負極接続体8もしくは負極柱(図示せず)がそれぞれ形成される。図1に示した例では正極棚5に正極柱7、負極棚6に負極接続体8を設けた例を示しているが、必要に応じ、正極柱7および負極接続体8に換えて、正極接続体および負極柱をそれぞれ正極棚5および負極棚6に接合することとなる。

#### 【0025】

例えば、6セルが直列接続された公称電圧12Vの始動用鉛蓄電池は、一般的に正極端子側から1番目の端セルを構成する極板群においては図1に示したように、正極棚5に正極柱7が接続し、負極棚6には負極接続体8が接続される。また、正極端子側から6番目の端セルを構成する極板群においては正極棚5に正極接続体が接続され、負極棚6には負極柱が接続される。そして、これら端セル間に位置する中間セルを構成する極板群は正

極棚5、負極棚6ともに、それぞれ正極および負極の接続体が接続された構成をとる。

#### 【0026】

本発明において正極棚5、正極柱7および／もしくは正極接続体で構成される正極接続部材9と正極格子21はSb含まないPbもしくはPb合金で構成する。Sbを含まないPb合金としては、耐食性や機械的強度を考慮して、0.05～3.0質量％程度のSnを含むPb-Sn合金や、0.01～0.10質量％程度のCaを含むPb-Ca合金、あるいはこれらの三元合金(Pb-Ca-Sn合金)を用いることができる。

#### 【0027】

一方、負極に関して、負極棚6、負極接続体8および／もしくは負極極柱で構成される負極接続部材10と、負極格子耳32を正極と同様、実質上Sbを含まないPbもしくはPb合金で構成する。Sbを含まないPb合金としては、耐食性や機械的強度を考慮して、0.05～3.0質量％程度のSnを含むPb-Sn合金や、0.01～0.10質量％程度のCaを含むPb-Ca合金、あるいはこれらの三元合金(Pb-Ca-Sn合金)を用いることができる。また、負極においては、正極よりも耐酸化性が要求されないため、純Pbを用いることもできる。

#### 【0028】

なお、0.01～0.08質量％程度のBaや0.001～0.05質量％Agといった元素の添加も正極格子の耐久性を向上する上で好ましい。なお、上記の組成の格子体や接続部材を製造する上で、溶融鉛合金からのCaの酸化消失を抑制するために0.001～0.05質量％程度のAlの添加や、不可避免的な不純物としての0.0005～0.005質量％程度のBiの存在は、本発明の効果を損なうものでなく、許容しうるものである。

#### 【0029】

そして、本発明では、負極格子骨33中にPbよりも水素過電圧の低い物質を含む。Pbよりも水素過電圧が低い物質としては、Sbを用いることができる。SbはPbと容易に合金を形成し、かつ比較的安価である点で好ましい。この場合、本発明の鉛蓄電池の負極格子31において、負極格子耳32はSbを含まないものの、負極活物質34と接する負極格子骨33はSbを含む構成を有する。

#### 【0030】

鑄造格子体、エキスパンド格子体といった、通常、鉛蓄電池用格子体として用いられる格子体は、その製造工法上、格子耳と格子骨は同一材質で構成されることが一般的である。したがって、本発明のように、負極格子骨33のみにSbを含有させる場合、負極格子耳32と負極格子骨33とをSbを含まない鉛もしくは鉛合金で形成し、負極格子骨33の表面にのみ、Sbを含む層を形成することが好ましい。

#### 【0031】

また、特に負極格子用合金として、強度に優れたPb-Ca合金を用い、この合金中に直接Sbを添加する場合、CaとSbとの金属間化合物が生成する場合がある。この金属間化合物は硫酸と接触することによって、負極格子合金の腐食を促進する作用がある。

#### 【0032】

したがって、特に負極格子合金にPb-Ca合金を用いる場合、Sbを負極格子骨の母材中に均一に添加するのではなく、Sbを含む層を負極格子骨33表面に集中して配置することによって、両者が混合せず、結果的にSbとCaとの金属間化合物が生成し得ない構成とすることが好ましい。

#### 【0033】

負極格子骨33の表面のみにSbを含む層を形成する手段としては、Sbを含む鉛合金を負極格子骨33の表面に溶射して得ることができる。また、負極格子31としてエキスパンド格子体を用いる場合には、他の手段として、Sbを含まないPbもしくはPb合金の鑄造スラブ上に、SbもしくはSbを含むPb合金からなる箔を重ね合わせ、両者を圧延一体化した圧延Pb合金シートをエキスパンド加工することによって得ることができる。



#### 【0034】

この場合、圧延Pb合金シートの一部にSbを含む箔を重ね合わせない部分を設け、この部分を負極格子耳32に成型加工し、Sbを含む箔を重ね合わせた部分をエキスパンド加工して負極格子骨33とすることにより、図4に示したような負極格子骨33表面のみにSbを含む層35を形成することができる。

#### 【0035】

このようなSbを含む箔を圧延一体化する手法は箔中に含まれるSbと圧延Pbシート母材中に含まれるCaとが溶融・混合しないため、腐食の要因となるSbとCaとの金属間化合物の生成を抑制することができる点で、極めて好ましい。また、このような手法は溶射によるものと比較して、製造工程の大幅な変更を要さず、比較的簡便に実施可能である点でも好ましい。

#### 【0036】

そして、本発明の鉛蓄電池では、負極板を微孔を有したポリエチレン等の合成樹脂シートの袋状セバレータに収納した構成とする。合成樹脂シートは電解液中のイオンや水分子の透過を可能とし、かつ活物質粒子の透過を抑制できる程度の微孔、たとえば、最大孔径 $10\mu\text{m}$ 程度以下の孔を有したものをを用いる。合成樹脂シートは耐酸性および耐酸化性を有した、ポリプロピレン、ポリエチレン等の材料から選択する。

#### 【0037】

上記の極板群を用い、以降は定法に従って極板群が電解液に浸漬した状態の鉛蓄電池を組み立てることにより、本発明の鉛蓄電池を得る。なお、本発明では負極活物質中に、Sbの様なPbよりも低い水素過電圧を有する物質を含むため、制御弁式鉛蓄電池に適用するものではない。制御弁式鉛蓄電池に適用した場合、微量のガス発生により、電池内圧が増加し、長時間、制御弁が開弁した状態となる。その結果、大気が電池内に流入し、負極が酸化するためである。

#### 【0038】

本発明では、Sbを負極格子骨に含有することにより、電池を充電した際の負極の過電圧が低下し、負極活物質の充電性が顕著に改善され、寿命特性が向上する。特にSbの含有質量( $WSb$ )を負極活物質の質量( $WN$ )の $0.0004\%$ 以上(すなわち、 $WSb \times 100 / WN \geq 0.0004$ )とすることにより、寿命特性は極めて顕著に改善される。

#### 【0039】

一方、Sbの含有質量( $WSb$ )が負極活物質の質量( $WN$ )の $0.007\%$ では負極格子耳の腐食が徐々に進行しはじめるため、Sbの含有質量( $WSb$ )の負極活物質の質量( $WN$ )に対する比率( $WSb / WN$ )を $0.006\%$ 以下(すなわち、 $0.006 \geq WSb \times 100 / WN$ )とすることが好ましい。

#### 【0040】

上記の本発明の構成を有した鉛蓄電池は、負極格子骨のみにSbを含むので、正極からのSbが負極に移行することなく、負極格子耳の腐食を抑制することができる。負極に含まれるSbは負極の過電圧を低下させ、充電受入性を改善し、鉛蓄電池の寿命特性を改善する。

#### 【0041】

本発明のSbを負極格子骨に含有させる構成は、負極活物質にSbを含む構成に比較して、以下の利点がある。負極活物質にSbを含む構成とした場合、負極活物質ペースト錬合時にSbを添加することとなる。鉛蓄電池製造では1台の錬合機で多品種の活物質ペーストを錬合することが一般的である。そのような場合、錬合機中に残留した活物質ペースト中のSbが他品種の活物質ペーストに混入する可能性がある。

#### 【0042】

また、錬合機を洗浄した水や、ペースト充填工程において発生した屑ペーストを回収し、水分量を調整して活物質ペーストとして再利用することも鉛蓄電池生産では一般的に行われている。負極活物質中にSbを添加する場合、Sbを含む屑ペーストとSbを含まな

い屑ペーストを区分して回収・再利用する必要があるため、設備や工程管理が複雑となる。負極格子表面にのみSbを配置する構成では、これらの問題が発生しないため、設備コストや工程管理面で好ましい

また、本発明の鉛蓄電池は、電池を過放電したり、低SOC領域で充放電を頻繁に繰り返すことによって、負極格子骨33からSbイオンが溶出した場合においても、負極板を収納する袋状セパレータ表面にただちにSbイオンが吸着されるため、Sbの負極格子耳への再析出と、これによる負極格子耳の腐食を抑制することができる。

#### 【0043】

袋状セパレータでのSbの吸着は負極板面と接触する袋状セパレータ内側面と、この内側面に開口する微孔で行われると推測される。また、負極板を袋状セパレータに収納することによって、溶出したSbイオンの吸着がより効果的に行われるとともに、袋状セパレータ内側の電解液から外側の電解液へのSb拡散が抑制される。

#### 【0044】

本発明とは異なり、袋状セパレータ中に負極板を収納しない構成では、負極格子骨から溶出したSbイオンは、袋状セパレータを透過することなく、袋状セパレータ外側の電解液中を拡散することにより、負極格子耳に析出するため、負極格子耳の腐食が発生する。

#### 【0045】

本発明において、図5に示したように、正極格子骨23の正極活物質24と接する表面の少なくとも一部に正極格子骨よりも高濃度のSnを含む層25を形成することにより、深い放電や過放電での正極の充電受入性を改善し、寿命特性を向上することができる。このSnを含む層25はSnによる正極活物質—格子界面での高抵抗層の生成を抑制するものであるから、その効果を得る上で、少なくとも、正極格子母材よりも高濃度のSnを含むことが必要である。

#### 【0046】

例えば、正極格子21が1.6質量%のSnを含む場合、少なくとも1.6質量%を超える濃度のSn量とし、3.0～6.0質量%とする。正極格子母材よりも低濃度とした場合、格子表面のSn濃度はかえって低下するため、好ましくないことは明らかである。

#### 【実施例】

#### 【0047】

以下に示す正極板、負極板、セパレータ、接続部材用合金等の鉛蓄電池部材を準備し、これら部材を組み合わせることにより、本発明例および比較例による電池を作成し、寿命試験を行うことによって負極格子耳の腐食と電池寿命特性の評価を行った。

#### 【0048】

##### 1) 正極板

2種類の正極格子（正極格子A、正極格子B）を作成し、それぞれについて正極活物質を充填することにより、2種類の正極板（正極板A、正極板B）を作成した。正極格子AはPb—Ca—Sn合金を用い、合金組成はPb—0.07質量%Ca—1.3質量%Snである。この合金を段階的に圧延することによって、合金シートとした後に、エキスパンド加工を行って正極格子を形成した。なお、この正極格子A中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界（0.0001質量%）未満であった。

#### 【0049】

正極格子Bは正極格子Aにおいて、合金シートのエキスパンド加工を行う部分、すなわち、正極格子骨に相当する部分に合金シート圧延工程でPb—5.0質量%Snの層を10μmの厚みで形成したものである。なお、この正極格子B中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界（0.0001質量%）未満であった。

#### 【0050】

鉛粉（金属鉛、一酸化鉛および鉛丹の混合粉体）を水と希硫酸で混練して正極活物質ペーストを作成し、前記した正極格子Aおよび正極格子Bに所定量充填した後、熟成乾燥することによって正極板を作製した。正極活物質中に含まれるSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界（0.0001質量%）未満であった。なお、正極格子Aを用いた

正極板と正極板A、正極格子Bを用いた正極板を正極板Bとした。

#### 【0051】

##### 2) 負極板

負極格子については格子骨にSbを含まない負極格子Cと、格子骨表面にSbを含む層を形成した負極格子Dを作成した。

#### 【0052】

##### ・負極格子C

Pb-0.07質量%Ca-0.25質量%Sn合金のスラブ(10mm厚)を圧延して0.6mm厚の圧延シートとした後、エキスパンド加工を施して負極格子Cを作成した。なお、この負極格子合金中に含まれるSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であり、検出できなかった。

#### 【0053】

##### ・負極格子D

負極格子Cに用いたものと同様、厚み10mmのPb-0.07質量%Ca-0.25質量%Snの合金スラブと、Pb-1.0質量%SbのPb-Sb合金箔を重ね合わせて圧延することにより、0.6mmの圧延シートとした後、エキスパンド加工を施して負極格子Dを作成した。

#### 【0054】

なお、Pb-Sb合金箔を重ね合わせる部分はエキスパンド加工部(負極格子骨に対応)のみとし、負極格子耳に対応する部分にはPb-Sb合金箔を重ね合わせない構成とした。なお、合金スラブ中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であった。したがって、格子体Bは格子耳および格子骨内部にはSbを含まず、格子骨表面にSbを含んだ構成となる。

#### 【0055】

負極格子Dの格子表面に含まれるSb量は格子表面のSbを含む層の厚みによって決定づけられ、Sbを含む層の厚みはPb-Sb合金箔の厚みによって制御することができる。Sbを含む層に含まれるSb含有質量(W<sub>Sb</sub>)の負極活物質の質量(W<sub>N</sub>)に対する比率をそれぞれ、0%、0.0002%、0.0004%、0.006%および0.007%となるよう、Pb-Sb合金箔の厚みを種々変更した負極格子体を作成した。

#### 【0056】

上記した負極格子Cおよび格子骨表面に様々な厚みで形成したPb-Sb層を有する負極格子Dに鉛粉(金属鉛と一酸化鉛の混合粉体)にエキスパンド(硫酸バリウムおよびリグニン)およびカーボンを添加し、水と希硫酸で混練することにより、負極活物質ペーストを作成した。この負極活物質ペーストを負極格子体に充填し、その後、熟成乾燥することによって負極板を得た。なお、化成終了後の負極活物質中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であり、検出できなかった。

#### 【0057】

また、本実施例では、エキスパンドとして天然リグニン(日本製紙ケミカル(株)製バニレックスN)を用いたが、天然リグニンに換えて、合成リグニンと呼ばれるビスフェノールスルホン酸系縮合物(例えば日本製紙ケミカル(株)製ビスパーズP215)を用いてもよい。

#### 【0058】

##### 3) セパレータ

セパレータとして、平均孔径10μm以下の微孔を有した厚み0.3mmのポリエチレンシートを袋状としたものを用いた。なお、この袋状セパレータは正極板に対向する面に上下方向の線状リブを複数本、互いに平行になるよう設けた。正極活物質である二酸化鉛は強い酸化力を有しているため、袋状セパレータのベース面が直接正極活物質と接触することによるセパレータの酸化劣化を抑制するため、正極板面と袋状セパレータのベース面とが直接接触しないよう、線状リブを設けた。

#### 【0059】

なお、本実施例においては、後述するように、袋状セパレータ内に収納する極板の極性を正極板としたもの、および負極板としたものを作成するが、正極板を袋状セパレータに収納する場合、正極板と対向する袋状セパレータの内側面に線状リブを配置し、負極板を袋状セパレータに収納する場合、正極板と対向する袋状セパレータの外側面に線状リブを配置した。

# 【0060】

## 4) 正極接続部材用鉛合金および負極接続部材用合金

正極接続部材および負極接続部材用合金として、Pb-2.5質量%Sn合金(合金A)とPb-2.5質量%Sb合金(合金B)を準備した。なお、合金A中のSb定量分析を行ったところ、Sb濃度は検出限界(0.0001質量%)未満であった。

# 【0061】

## (実施例1)

上記した正極板A、正極板B、負極板およびセパレータを表1および表2に示した組み合わせで用い、1セル当たり正極板5枚と負極板6枚から成る極板群を備え、正・負の極板と棚をすべて電解液中に浸漬した液式の55D23形の始動用鉛蓄電池(12V48Ah)を作製した。なお、袋状セパレータ内側に収納する極板を負極板のみとし、正極板を袋状セパレータ外側に配置した電池、および正極板のみを袋状セパレータ内側に収納し、負極板を袋状セパレータ外側に配置した電池を作成した。なお、袋状セパレータはシート状のセパレータを2つ折し、両側部を熱シールすることにより、上部が開口し、上部を除いた両側部および下部が閉じた形状とした。

# 【0062】

## 【表1】

電池No.	正極板	正負極の接続部材合金	袋状セパレータ内に収納する極板	負極活物質質量(WN)に対する負極格子骨のSb含有質量(WSb)の比率( $WSb \times 100 / WN$ , 単位 %)	備考
A1	正極板A	合金A(Pb-2.5質量%Sn)	正極板	0	比較例
AS1	正極板B	↑	↑	0	↑
A2	正極板A	↑	↑	0.0002	↑
AS2	正極板B	↑	↑	0.0002	↑
A3	正極板A	↑	↑	0.0004	↑
AS3	正極板B	↑	↑	0.0004	↑
A4	正極板A	↑	↑	0.006	↑
AS4	正極板B	↑	↑	0.006	↑
A5	正極板A	↑	↑	0.007	↑
AS5	正極板B	↑	↑	0.007	↑
B1	正極板A	↑	負極板	0	↑
BS1	正極板B	↑	↑	0	↑
B2	正極板A	↑	↑	0.0002	本発明例
BS2	正極板B	↑	↑	0.0002	↑
B3	正極板A	↑	↑	0.0004	↑
BS3	正極板B	↑	↑	0.0004	↑
B4	正極板A	↑	↑	0.006	↑
BS4	正極板B	↑	↑	0.006	↑
B5	正極板A	↑	↑	0.007	↑
BS5	正極板B	↑	↑	0.007	↑

注: ↑は同上を示す。

# 【0063】

【表 2】

電池No.	正極板	正負極の接続部材合金	袋状セパレータ内に収納する極板	負極活物質質量(WN)に対する負極格子骨のSb含有質量(WSb)の比率( $WSb \times 100 / WN$ , 単位 %)	備考
C1	正極板A	合金B(Pb-2.5質量%Sb)	正極板	0	比較例
CS1	正極板B	↑	↑	0	↑
C2	正極板A	↑	↑	0.0002	↑
CS2	正極板B	↑	↑	0.0002	↑
C3	正極板A	↑	↑	0.0004	↑
CS3	正極板B	↑	↑	0.0004	↑
C4	正極板A	↑	↑	0.006	↑
CS4	正極板B	↑	↑	0.006	↑
C5	正極板A	↑	↑	0.007	↑
CS5	正極板B	↑	↑	0.007	↑
D1	正極板A	↑	負極板	0	↑
DS1	正極板B	↑	↑	0	↑
D2	正極板A	↑	↑	0.0002	本発明例
DS2	正極板B	↑	↑	0.0002	↑
D3	正極板A	↑	↑	0.0004	↑
DS3	正極板B	↑	↑	0.0004	↑
D4	正極板A	↑	↑	0.006	↑
DS4	正極板B	↑	↑	0.006	↑
D5	正極板A	↑	↑	0.007	↑
DS5	正極板B	↑	↑	0.007	↑

注: ↑は同上を示す。

## 【0064】

表1および表2に示した各電池について、過放電後のサイクル寿命試験を行った。試験条件は以下の手順で行った。まず、25℃雰囲気下で、試験電池を10A定電流で、電池電圧が10.5Vとなるまで放電する。その後、電池端子間に12W電球を接続し、48時間放置することにより試験電池を過放電した。その後、試験電池を14.5V定電圧(最大電流25A)で8時間充電し、サイクル寿命試験を行った。

## 【0065】

サイクル寿命特性は次に示す試験条件で行った。25℃雰囲気下において、25A放電20秒と14V定電圧充電(最大充電電流25A)40秒とを7200サイクル繰り返した後に、このサイクルによる質量減( $W_L$ )を計測する。その後、300Aで30秒間放電し、30秒目の放電電圧( $V_{30}$ )を計測する。その後、質量減( $W_L$ )分の水を鉛蓄電池に補水する。

## 【0066】

上記の充放電7200サイクル毎の $V_{30}$ が7.2Vに低下するまでの充放電サイクル数を寿命サイクル数とする。なお、通常、始動用鉛蓄電池においてJIS D5301で規定される軽負荷寿命試験は、25A放電4分と、最大電流25Aとした定電圧充電10分のサイクルで構成されるが、本試験では、軽負荷寿命試験よりもSOCが低い状態で充放電が頻繁に行われる試験条件とした。

## 【0067】

寿命サイクル数の算出方法は以下の通りとした。n回目に計測した $V_{30}$ 電圧(充放電サイクル数は $7200 \times n$ )で、初めて $V_{30}$ が7.2V以下となったとき、その $V_{30}$ を $V_n$ とする。そして、前回( $n-1$ 回目)の $V_{30}$ 電圧を $V_{n-1}$ としたときに、縦軸を $V_{30}$ 、横軸を充放電サイクル数のグラフにおいて、座標( $7200(n-1)$ 、 $V_{n-1}$ )と座標( $7200n$ 、 $V_n$ )間を直線Lで結び、この直線Lと $V_{30}=7.2$ との交点における横軸の値を寿命サイクル数とした。

## 【0068】

また、寿命試験が終了した各電池について、電池の分解調査を行い、負極の耳腐食率を

求めた。なお、試験前の初期状態の負極格子耳断面積をS、寿命試験後の負極格子耳断面積をSEとし、 $\{100 \times (S - SE) / S\}$  として求めた耳断面積の減少率を耳腐食率とした。なお、試験前の初期状態における負極格子耳断面積は（幅）13.0mm×（厚み）0.7mm=9.1mm<sup>2</sup>としており、耳腐食率50%の場合、腐食によって断面積が4.55mm<sup>2</sup>減少したことに相当する。

【0069】

これらの過放電後のサイクル寿命試験における、負極格子耳腐食率および寿命サイクル数の結果を表3および表4に示す。

【0070】

【表3】

電池No.	寿命サイクル数	負極格子耳腐食率 (%)	備考
A1	13300	2	比較例
AS1	13200	2	↑
A2	18600	62	↑
AS2	20300	63	↑
A3	18600	71	↑
AS3	19200	72	↑
A4	18200	78	↑
AS4	18300	78	↑
A5	14600	82	↑
AS5	15100	82	↑
B1	13100	2	↑
BS1	13200	2	↑
B2	42800	3.5	本発明例
BS2	53200	3.5	↑
B3	82500	4.5	↑
BS3	102000	4.5	↑
B4	86100	5	↑
BS4	116000	5	↑
B5	71200	8	↑
BS5	76300	8	↑

注: ↑は同上を示す。

【0071】

【表 4】

電池No.	寿命サイクル数	負極格子耳腐食率 (%)	備考
C1	16500	75	比較例
CS1	17100	75	↑
C2	20100	85	↑
CS2	22300	84	↑
C3	21800	87	↑
CS3	21900	87	↑
C4	18200	92	↑
CS4	18700	92	↑
C5	15200	95	↑
CS5	16300	95	↑
D1	13200	73	↑
DS1	13300	73	↑
D2	19200	82	↑
DS2	20300	83	↑
D3	22500	85	↑
DS3	22800	86	↑
D4	23200	87	↑
DS4	23400	87	↑
D5	21200	93	↑
DS5	21500	93	↑

注: ↑は同上を示す。

## 【0072】

・接続部材にSbを含む鉛合金Bを用いた電池

表4に示した結果から、正極および負極の接続部材にSbを含む鉛合金（合金B：Pb－2.5質量％Sb）を用いた電池（C1～C5、CS1～CS5、D1～D5、DS1～DS5）については、負極格子耳腐食は著しい。そして、負極格子耳断面積の大幅な減少により、放電電圧の低下が著しく、13200～23400サイクルで寿命終了となった。これは正極側や負極側の接続部材に含まれるSbが電解液中に溶出し、負極格子耳に再析出することによると考えられる。これらの試験電池を分解し、負極格子耳のSbの定量分析を行ったところ、負極格子耳に0.0005質量％程度のSbの存在が確認された。

## 【0073】

また、特に負極格子骨にSbを含まない電池（C1、CS1、D1およびDS1）において、負極板を袋状セパレータに収納した電池（D1およびDS1）は正極板を袋状セパレータに収納した電池（C1およびCS1）に比較して、寿命サイクル数により劣っている。

## 【0074】

これは接続部材中に含まれるSbが溶出した際、負極板を袋状セパレータに収納した電池では、負極板がセパレータで覆われているため、負極板へのSbの析出が抑制される。その結果、Sbによる負極の充電受入性の向上はなく、良好な寿命が得られない。一方、正極板が袋状セパレータに収納され、負極板が袋状セパレータに収納されていない電池ではSbの負極板上での析出がセパレータにより抑制されないため、負極板上に析出したSbにより負極の充電受入性が良化し、寿命特性が向上する。

## 【0075】

このように、接続部材合金中のSbは負極の充電受入性を向上させる作用があるものの、負極格子耳にも析出することにより、負極格子耳を腐食させるため、望ましくない。

#### 【0076】

また負極格子骨にSbを含ませる場合、このSb量(W Sb)を負極活物質の質量(W N)の0.0004%程度とすることにより、負極格子骨にSbを含まない電池に比較して若干寿命サイクル数の増加が認められるが、依然として負極格子耳の腐食が顕著に進行し、これによる集電性の低下により寿命終了した。

#### 【0077】

・接続部材にSbを含まない鉛合金Aを用いた電池

表3に示した結果から、正極および負極の接続部材にSbを含まない鉛合金(合金A: Pb-2.5質量%Sn)を用い、負極格子骨表面にSbを含有した電池において、袋状セパレータに負極板を収納した本発明例の電池(B2~B5およびBS2~BS5)は、袋状セパレータに収納する極板を正極板とした比較例の電池(A2~A5およびAS2~AS5)に比較して、負極格子耳腐食が抑制されるとともに、極めて良好な寿命サイクル数を有している。

#### 【0078】

この寿命特性改善効果は負極格子骨表面のSbにより、負極板の充電受入性が向上することによるものと考えられる。なお、これらの本発明例の電池を分解し、負極格子耳のSbの定量分析を行ったところ、負極格子耳から検出限界値(0.0001質量%)を超える量のSbは検出できなかった。

#### 【0079】

本発明の負極格子耳腐食抑制効果は、負極格子骨から電解液中に溶出したSbイオンが袋状セパレータの内側面に吸着されることによると推測できる。Sbイオンが袋状セパレータ内部で吸着・捕捉される結果、Sbイオンの負極格子耳近傍への拡散が抑制され、負極格子耳への再析出とこれによる負極格子耳の腐食が抑制されると推測できる。

#### 【0080】

また、袋状セパレータ内側面に吸着したSbイオンは、電池の充電時にセパレータ面に近接した負極活物質や負極格子骨に再析出することにより、負極の充電受入性改善効果が持続的に得られると推測される。

#### 【0081】

一方、前記したように、負極板を袋状セパレータ外側に配置し、正極板を袋状セパレータ内側に収納し、Sbを負極格子骨に含む電池(A2~A5およびAS2~AS5)では、負極格子耳腐食が顕著に進行し、これによる集電性の低下によって、14600~20300サイクルで寿命終了した。これは寿命試験前の過放電によって負極格子骨より溶出したSbが負極格子耳に析出し、充放電サイクルを経て負極格子耳を腐食させ、その結果負極格子の集電性が急激に低下することによると推測できる。したがって、負極格子耳の腐食を抑制し、かつ寿命特性を改善するために、負極板を袋状セパレータ内側に収納する必要がある。

#### 【0082】

一方、負極格子骨表面にSbを含まない比較例の電池(A1およびAS1)は、負極格子耳の腐食は殆ど進行しないものの、寿命サイクルが低下していた。寿命終了後の電池を分解調査したところ、正極板および負極板ともに放電生成物である硫酸鉛が蓄積しており、充放電サイクル中に電池の充電受入性低下と、これによる充電不足により、比較的短期間で寿命終了したと考えられる。

#### 【0083】

負極格子表面のSb含有質量(W Sb)に関しては、負極活物質の質量(W N)の0.0002%以上で寿命特性を改善する効果があるが、負極活物質の質量(W N)の0.0004%以上とすることにより、より安定して高い寿命特性を得ることができる。また、Sb含有質量(W Sb)を負極活物質の質量(W N)の0.007%とした場合、負極格子耳腐食率が増大し、これによる負極格子の集電性の低下で寿命サイクル数も低下しはじめる。したがって、寿命特性向上効果と負極格子耳腐食抑制効果を両立する上で、負極格子骨のSb含有質量(W Sb)は負極活物質の質量(W N)の0.0004%~0.00



6 %とすることがより好ましい。

#### 【0084】

なお、本発明例の電池において、正極格子表面に格子母材よりも高濃度のS<sub>n</sub>を含む層を形成した電池（BS2～BS5）は、この層を設けない電池（B2～B5）に比較して良好な寿命特性を有している。一方、比較例の電池では、正極格子表面のS<sub>n</sub>を含む層の存在により、寿命特性が若干良化する傾向にあるが、極めて微小な効果であり、本発明例ほど寿命特性に顕著に影響していなかった。

#### 【0085】

正極格子表面に母材よりも高濃度のS<sub>n</sub>を含む層を形成することにより、正極の充電受入性が改善するものの、正極のみを改善しても電池の寿命特性向上効果はそれほど得られないことがわかる。本発明のように、負極格子耳腐食の抑制と、負極の充電受入性の向上とを両立した構成において、より好ましくは正極格子表面に高濃度のS<sub>n</sub>を含む層を配置することにより、寿命特性をより顕著に改善することができる。

#### 【0086】

以上、説明してきたように、本発明の構成による鉛蓄電池は、過放電後のサイクル寿命試験においても極めて良好な寿命特性を有し、かつ負極格子耳の腐食を顕著に抑制できることが確認できた。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0087】

以上、本発明の鉛蓄電池によれば、深放電における正極の劣化と負極における充電受入性を改善することによって、深放電寿命特性を飛躍的に改善するとともに、負極格子耳部における腐食を抑制することができるので、高信頼性を有したアイドルストップ車や回生ブレーキシステム搭載車等に好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0088】

【図1】 極板群構成を示す一部破載図

【図2】 正極板を示す図

【図3】 負極板を示す図

【図4】 負極板の断面を示す図

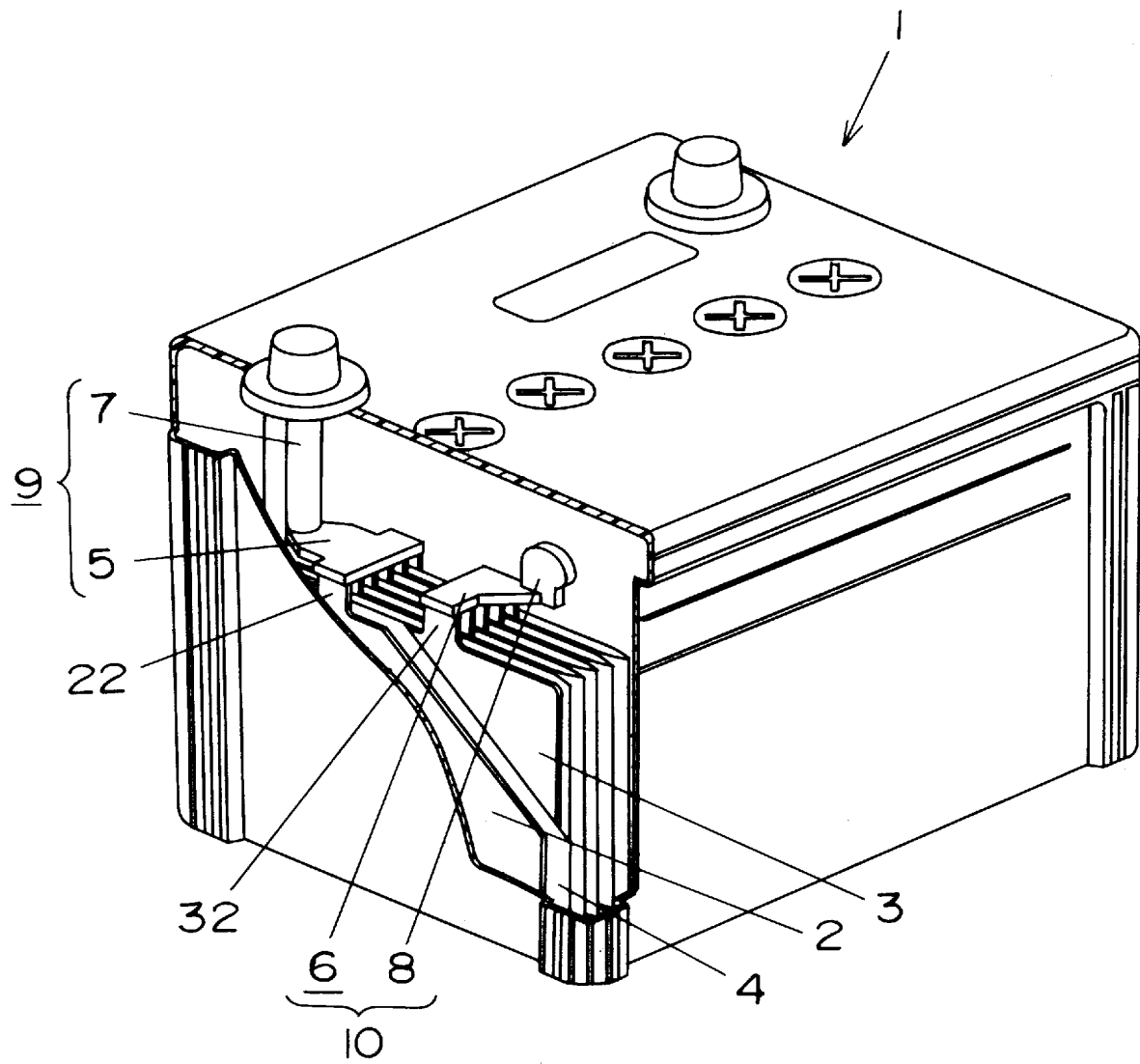
【図5】 正極板の断面を示す図

#### 【符号の説明】

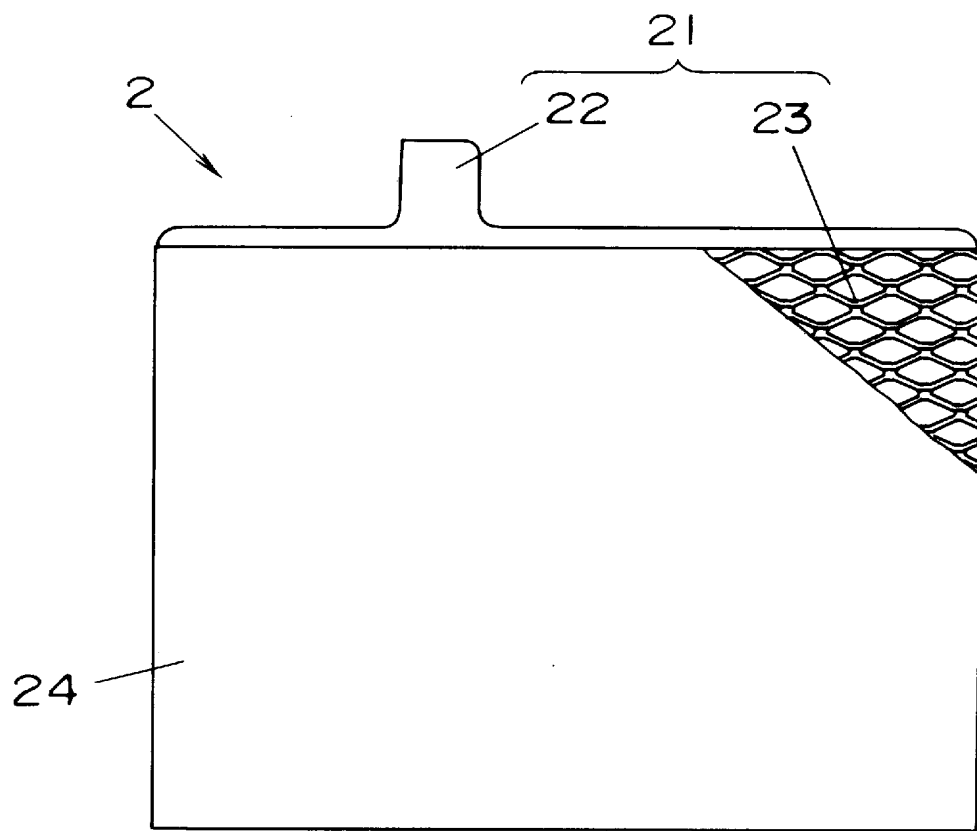
#### 【0089】

- 1 鉛蓄電池
- 2 正極板
- 3 負極板
- 4 セパレータ
- 5 正極棚
- 6 負極棚
- 7 正極柱
- 8 負極接続体
- 9 正極接続部材
- 10 負極接続部材
- 21 正極格子
- 22 正極格子耳
- 23 正極格子骨
- 24 正極活物質
- 25 S<sub>n</sub>を含む層
- 31 負極格子
- 32 負極格子耳
- 33 負極格子骨

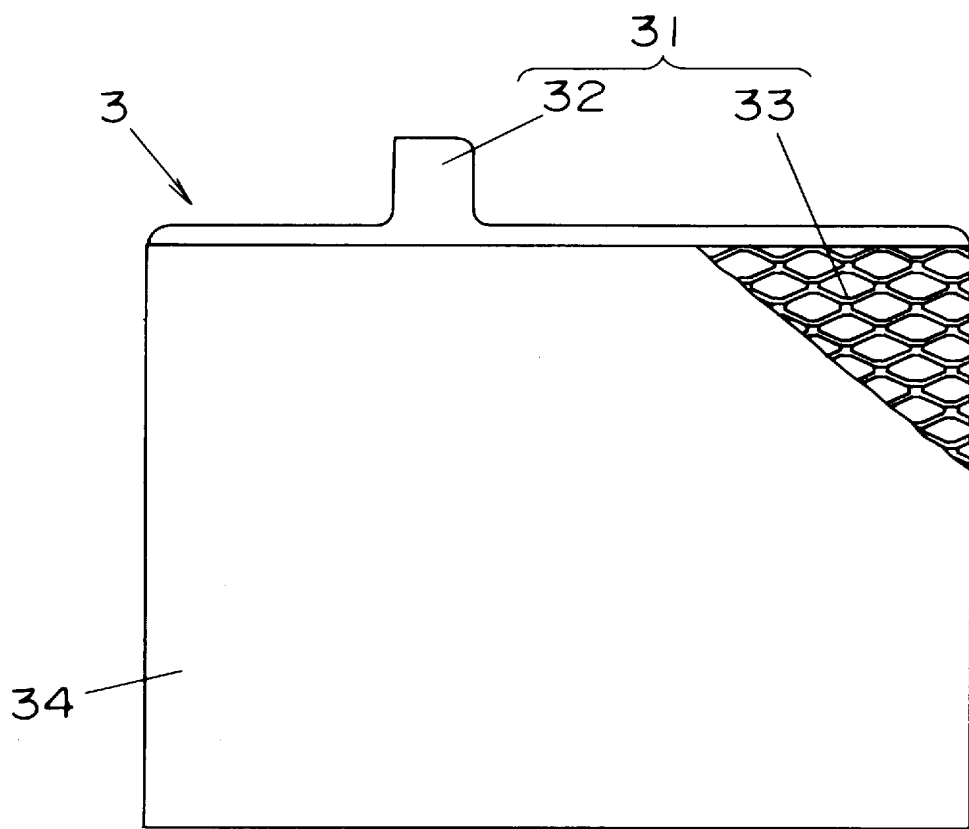
- 3 4 負極活物質
- 3 5 S b を含む層



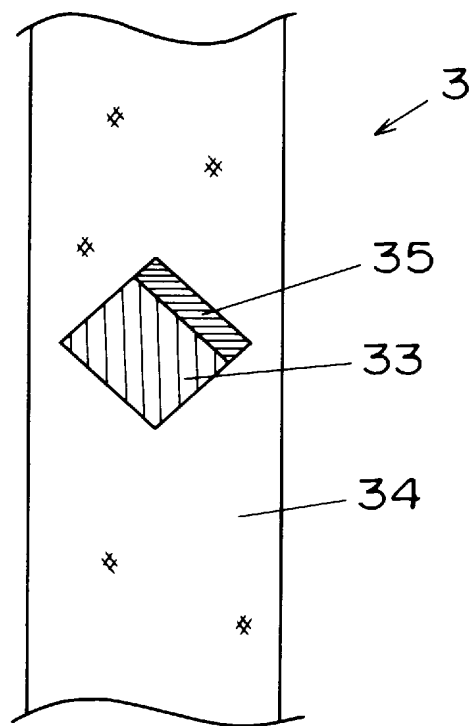
【図 2】



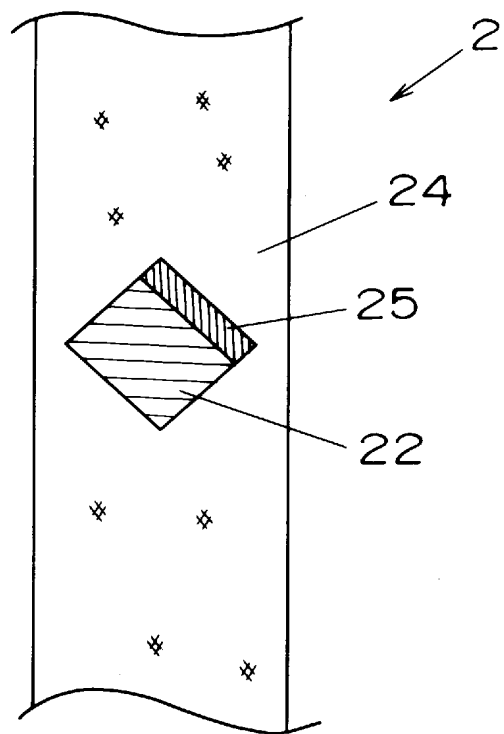
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極における充電受入性改善の目的でS b等のP bよりも水素過電圧が低い物質を負極に添加した場合、電池を過放電した際に、S bが負極より溶出し、負極格子耳に再析出することにより、負極格子耳を腐食させ、寿命低下に至っていた。

【解決手段】 正極および負極の接続部材にS bを含まない、P bもしくはP b合金を用い、負極格子骨にP bよりも水素過電圧が低いS bを含み、かつ微孔を有した合成樹脂シートの袋状セパレータに負極板を収納する。好ましくは、負極格子骨中に含まれるS b含有質量（WSb）を負極活物質の質量（WN）の0.0004～0.006%とする。

【選択図】 図4

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社